

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.154)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	P00033822-P0
I	発明の名称	プラズマディスプレイパネル装置および蛍光体の製造方法
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	松下電器産業株式会社
II-4en	Name:	MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.
II-5ja	あて名	5718501 日本国
II-5en	Address:	大阪府門真市大字門真 1006 番地 1006, Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 5718501 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	06-6949-4542
II-9	ファクシミリ番号	06-6949-4547
II-11	出願人登録番号	000005821
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名(姓名)	杉本 和彦
III-1-4en	Name (LAST, First):	SUGIMOTO, Kazuhiko
III-1-5ja	あて名	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍(国名)	
III-1-7	住所(国名)	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-2 III-2-1 III-2-2 III-2-4ja III-2-4en III-2-5ja III-2-5en III-2-6 III-2-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First): あて名 Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 日比野 純一 HIBINO, Junichi
III-3 III-3-1 III-3-2 III-3-4ja III-3-4en III-3-5ja III-3-5en III-3-6 III-3-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First): あて名 Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 青木 正樹 AOKI, Masaki
III-4 III-4-1 III-4-2 III-4-4ja III-4-4en III-4-5ja III-4-5en III-4-6 III-4-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First): あて名 Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 田中 好紀 TANAKA, Yoshinori
III-5 III-5-1 III-5-2 III-5-4ja III-5-4en III-5-5ja III-5-5en III-5-6 III-5-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First): あて名 Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 瀬戸口 広志 SETOGUCHI, Hiroshi




特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく 出願人のために行動する。	代理人 (agent)	
IV-1-1ja	氏名(姓名)	岩橋 文雄	
IV-1-1en	Name (LAST, First):	IWAHASHI, Fumio	
IV-1-2ja	あて名	5718501 日本国 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地松下電器産業株式 会社内	
IV-1-2en	Address:	c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. 1006, Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 5718501 Japan	
IV-1-3	電話番号	06-6949-4542	
IV-1-4	ファクシミリ番号	06-6949-4547	
IV-1-6	代理人登録番号	100097445	
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent)	
IV-2-1ja	氏名	坂口 智康(100103355); 内藤 浩樹(100109667)	
IV-2-1en	Name(s)	SAKAGUCHI, Tomoyasu(100103355); NAITO, Hiroki(100109667)	
V	国の指定		
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則 4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束さ れる全てのPCT締約国を指定し、取得しうる あらゆる種類の保護を求め、及び該当する 場合には広域と国内特許の両方を求める 国際出願となる。		
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	出願日	2003年 02月 20日 (20. 02. 2003)	
VI-1-2	出願番号	2003-042865	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のもの については、出願書類の認証謄本を作成 し国際事務局へ送付することを、受理官庁 に対して請求している。	VI-1	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日 における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日 における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国と する場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例 外に関する申立て	-	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	5	-
IX-2	明細書	14	-
IX-3	請求の範囲	1	-
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	4	-
IX-7	合計	25	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	-
IX-9	個別の委任状の原本	✓	-
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	-	✓
IX-18	その他:	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	
IX-19	要約書とともに提示する図の番号	1	
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-1-1	名称	岩橋, 文雄	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		
X-2	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-2-1	名称	坂口, 智康	
X-2-2	署名者の氏名		
X-2-3	権限		
X-3	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-3-1	名称	内藤, 浩樹	
X-3-2	署名者の氏名		
X-3-3	権限		

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

明 細 書

プラズマディスプレイパネル装置および蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は、プラズマディスプレイ装置および蛍光体の製造方法に関し、特にその蛍光体は、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表とする照明装置に好適に利用できるものである。

10

背景技術

近年、コンピュータやテレビ等の画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することができるカラー表示デバイスとして注目されている。

- 15 プラズマディスプレイ装置は、3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤、緑、青の各色を発光する蛍光体層が備えられている。そして、プラズマディスプレイ装置の放電セル内では、希ガスの放電により波長が200nm以下の紫
- 20 外線が発生し、その紫外線によって各色蛍光体が励起されて、各色の可視光が生成されている。

上記各色の蛍光体としては、例えば赤色を発光する $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3:Mn^{2+}$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 等が知られている。

25

この中で、青色蛍光体であるBAM系と呼ばれる母体がBaMgAl₁₀O₁₇の蛍光体は、発光輝度を高めるには、発光中心であるEuを2価で付活する必要がある、還元雰囲気で焼成し、作製している（例えば、蛍光体同学会編、「蛍光体ハンドブック」、オーム社、p. 170）。その理由は、この蛍光体を酸化雰囲気で焼成するとEuは3価となり、Euは母体結晶中の2価のBa位置に正しく置換できないため、活性な発光中心となり得ず発光輝度が低下するからである。さらに青色蛍光体本来の目的を果たさず、Eu³⁺特有の赤色発光を生じる。

また、赤色蛍光体であるユーロピウム付活酸硫化イットリウム（Y₂O₂S : Eu³⁺）は、Euを3価で付活するため酸化雰囲気で焼成し、作製している。一方、母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体では、焼成中に母体結晶から酸素原子が奪われ、蛍光体中に酸素欠陥が発生すると考えられている。このような酸素欠陥を修復する方法として、Euを3価で付活するY₂O₂S : Eu³⁺は、酸素を含有する不活性ガスで焼成する方法が示されている（特開2000-290649号公報）。

しかしながら、酸化雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体に比べ、還元雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体は、還元雰囲気が母体結晶から酸素を奪いやすくするため、母体結晶の酸素欠陥が増大する。さらに、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、付活材の本来の価数を保つことが難しいという課題がある。

すなわち、母体結晶に酸素欠陥の多い蛍光体に、プラズマディスプレイ装置によって発生するエネルギーの高い紫外線（波長147nm）の照射や放電に伴うイオン衝撃が加わると、蛍光体が経時的に劣化しやすくなる。これは、酸素欠陥がある部位では、原子同士の結合が弱く、こ

ここに高エネルギーの紫外線やイオン衝撃が加えられると、結晶構造を乱し非晶質化しやすいためと考えられる。非晶質化した部位は母体結晶の劣化を意味し、プラズマディスプレイ装置では、経時的な輝度劣化、色度変化による色ずれや、画面の焼き付け等を起こすことになる。

- 5 また酸素欠陥修復のため、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、例えばBAM系蛍光体では、Euは3価の Eu^{3+} となり、著しい輝度劣化を引き起こす。

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要がある母体結晶が酸化物の蛍光体において、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができ
10 蛍光体の製造方法と、その蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

発明の開示

- 15 本発明は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、その放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、 $\text{Ba}_{(1-x-y)}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で、かつオゾン雰囲気中で処理を行った蛍光体により
20 構成している。

このような組成の蛍光体とすることで、発光輝度が高くなる。また、オゾン雰囲気中処理により、発光輝度を低下させることなく、母体結晶の酸素欠陥が修復されるため、実使用時に輝度劣化の発生が抑制されたプラズマディスプレイ装置となる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図である。

図 2 は本発明の実施の形態のオゾン雰囲気中処理工程での処理装置の断面図である。

5 図 3 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。

図 4 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示す図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

図 1 は本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図であり、アルミン酸塩蛍光体の 1 つである $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$
 15 の合成を例に説明する。

ステップ 1 の粉体秤量工程では、各金属の原料として一般的に炭酸塩、酸化物や水酸化物である以下のものを使用し、秤量する。すなわち、バリウム原材料として炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム等のバリウム化合物、ストロンチウム原材料としては炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、マグネシウム原材料として炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、アルミニウム原材料として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、また、ユーロピウム
 20 原材料として酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、水酸化ユーロピウ
 25

ム、硝酸ユーロピウム等のユーロピウム化合物を用いる。そして、これらの原料を所定の構成イオンのモル比となるように秤量する。なお、各原料は炭酸塩や酸化物、水酸化物に限らず、いずれの化合物でもよい。

5 ステップ2の混合工程では、上述の秤量された原料に、必要に応じてフッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等の結晶成長促進剤であるフラックスを同時に混合する。ここで混合手段としては、例えばボールミルを用いて1時間～5時間程度混合する。また、原料の混合はボールミルにて湿式で混合したり、ボールミルにより混合する他に共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用い液相で混合する等、いずれの方法でも可能である。

10 ステップ3の充填工程では、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝等の耐熱坩堝に充填する。

15 ステップ4の大気雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を大気雰囲気中、母体結晶の結晶成長を促進することを目的として、800℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から10時間焼成する。なお、ステップ4は結晶成長の促進であるので必須のステップではない。

20 ステップ5の還元雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を還元雰囲気中、例えば窒素雰囲気中、所望の結晶構造を形成する温度で焼成する。本発明の実施の形態のアルミン酸塩蛍光体では、1100℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から50時間焼成する。

25 ステップ6のオゾン雰囲気中処理工程では、所定の大きさにした蛍光体粉末を350℃～400℃で1時間～2時間、オゾン雰囲気中に晒す。このような雰囲気での処理により、還元雰囲気中処理工程で生じた母体結晶の酸素欠陥部に酸素原子が入り込み、酸素欠陥が修復される。

30 ステップ7の粉碎・分散・水洗・乾燥工程では、オゾン雰囲気中処理

した混合粉末を、十分に冷却した後に、例えば分散手段としてビーズミルを用いて1時間程度湿式で粉碎および分散し、水洗する。ここで、混合粉末の粉碎・分散は、ビーズミルに限らず、ボールミルやジェットミル等他のいずれの分散装置を用いてもよい。この後、粉碎・分散され水洗された蛍光体の粉末を脱水して十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、
5 蛍光体の粉末を得る。

なお本実施の形態では、還元雰囲気中処理工程とその後のオゾン雰囲気中処理工程を1回としたが、Euを2価にして輝度を高めるための還元雰囲気中処理工程と、母体結晶の酸素欠陥を修復するオゾン雰囲気中
10 処理工程とを複数回繰り返してもよい。また、母体結晶の結晶成長を促進する大気雰囲気中処理工程が還元雰囲気中処理工程の前に1回以上あってもよい。そして、各処理工程後には粉末を粉碎、分散、水洗してもよい。

図2は、本発明の実施の形態のオゾン雰囲気中処理工程での処理装置の断面図である。真空チャンバー41は加熱ヒーター42で温度制御が可能で、300℃～600℃に設定可能である。酸素欠陥のある蛍光体40は、真空チャンバー41の上方から投入バルブ45を開けて供給され、少量づつ落下される。真空チャンバー41の中には、オゾンガス導入口43が設けられ、オゾンガス43Aが供給される。オゾンガス43
20 Aは、酸素ポンプ49から供給される酸素ガスがオゾン発生装置44で作製されるものである。そして落下してきた酸素欠陥のある蛍光体40は、オゾンガス43Aに晒され、酸素欠陥の修復された蛍光体46となる。

次に、各種アルミン酸塩蛍光体 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$
25 を少なくとも還元雰囲気中処理工程の後、オゾン雰囲気での処理工程で

それぞれ作製したときの特性を実施例に基づいて説明する。

(実施例 1)

原料として、十分に乾燥した炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の各粉末を用意した。そして、これらの原料を構成イオンのモル比で、 $\text{Ba} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.99 : 1.00 : 0.01 : 10.00$ となるように秤量した。次に、上述の秤量された原料に、結晶成長促進剤としてフッ化アルミニウムを、ボールミルを用いて 3 時間混合した。

- 10 次に、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝に充填し、大気雰囲気中で 1200°C 、1 時間焼成した。その後、焼成された混合粉末を、窒素ガスが 20%、水素ガス 80% の還元雰囲気中で 1200°C 、10 時間、2 度目の焼成をした。その後、焼成粉を粉碎、分散、洗浄、乾燥し、篩い分け処理を行った後、図 2 のオゾン雰囲気中処理装置により、チャンバ
- 15 ー内温度 350°C 、7 重量% のオゾン雰囲気中で 1 時間の処理を行った。

そして、このような処理を行った粉末を、水洗した。水洗された混合粉末蛍光体を脱水し、十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、一般式が $\text{Ba}_{0.99}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_{0.01}$ の蛍光体粉末を作製した。

- 次に、作製した蛍光体粉末に真空紫外エキシマ光照射装置 (ウシオ電機 (株): 146 nm 光照射器) により得られたピーク波長が 146 nm の真空紫外線を照射して、輝度計 (ミノルタカメラ (株): LS-110) で照射時間に対する輝度を測定した。ここでは、輝度の特性値として、以下に定義する相対輝度値を評価指標とした。相対輝度値とは、各蛍光体の相対初期発光強度に輝度維持率を乗じたものである。ここで相対初期発光強度とは、従来品の初期発光強度を 100 としたとき、各実施例
- 20
- 25

材料の初期発光強度の割合を示したものである。また、輝度維持率とは、
5000時間での各実施例材料の輝度を、各実施例材料の初期発光強度
で除した百分率値である。すなわち、この相対輝度値とは、一定の時間
経過後の蛍光体の輝度を、従来の蛍光体と本発明の実施例の蛍光体とで
5 比較するものである。材料構成比、処理条件と相対輝度値とを表1に示
す。

(実施例2、3)

実施例1と同じ原料で、構成イオンのモル比を $Ba : Mg : Eu : Al = 0.9 : 1.0 : 0.1 : 10.0$ としたものを実施例2、
10 $Ba : Mg : Eu : Al = 0.8 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実
施例3とする。実施例2、3と実施例1が異なる点は次の通りとする。
実施例2では、大気雰囲気中で1400℃、1時間、分圧比で窒素が95%、
水素が5%の還元雰囲気中で1100℃、10時間焼成した。実施例3で
は、大気雰囲気中で800℃、1時間、分圧比で窒素が100%の還元雰
15 囲気で1200℃、10時間焼成した。そして、これらの条件で作製し
た蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処
理条件等と相対輝度値を示す。

(実施例4～9)

実施例1の原料に加えて、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) の粉末を
20 用意し構成イオンのモル比を $Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.89 :$
 $0.10 : 1.00 : 0.01 : 10.00$ としたものを実施例4、
 $Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.8 : 0.1 : 1.0 : 0.1 : 10.$
 0 としたものを実施例5、 $Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.7 : 0.$
 $1 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実施例6、 $Ba : Sr : M$
25 $g : Eu : Al = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.0$

0としたものを実施例7、 $Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.6 : 0.3 : 1.0 : 0.1 : 10.0$ としたものを実施例8、 $Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.5 : 0.3 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実施例9とする。実施例4～9と実施例1が異なる点は次の通りとする。実施例4では、大気雰囲気での焼成がなく、分圧比で水素が100%の還元雰囲気で1100℃、10時間焼成した。実施例5では、大気雰囲気で1300℃、1時間、分圧比で窒素が99%、水素が1%の還元雰囲気で1200℃、10時間焼成した。実施例6では、大気雰囲気

10 気中で1400℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気

15 中で1400℃、10時間焼成した。実施例7では、大気雰囲気

1300℃、1時間、分圧比で窒素が98%、水素が2%の還元雰囲気

1300℃、10時間焼成した。実施例8では、大気雰囲気

1000℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気

1300℃、10時間焼成した。実施例9では、大気雰囲気

15 1時間、分圧比で窒素が50%、水素が50%の還元雰囲気

1300℃、10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を

実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件等と相対輝度

値を示す。

(比較例)

20 比較例は、実施例5と同じ構成イオンのモル比の蛍光体を、従来の製造方法で作製したもの（従来品）で、実施例5と異なるのは酸素欠陥修復のためのオゾン雰囲気による処理工程がない点である。この試料の輝度維持率は69%であり、従って相対輝度値は69である。

表1からわかるように、アルミン酸塩蛍光体 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ では $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ の範囲で、

25

表 1

	構成モル比			一般式	大気 雰囲気	還元 雰囲気	オゾン 雰囲気	相 対 輝 度 値
	Ba	Sr	Eu		温度	温度 H ₂ 濃度	温度 O ₃ 濃度	
実 施 例 1	0.99	0	0.01	Ba _{0.99} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1200℃	1200℃ 80 %	350℃ 7 %	73
実 施 例 2	0.9	0	0.1	Ba _{0.9} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1400	1100 5		92
実 施 例 3	0.8	0	0.2	Ba _{0.8} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	800	1200 0		88
実 施 例 4	0.89	0.1	0.01	Ba _{0.89} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	—	1100 100		72
実 施 例 5	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1		89
実 施 例 6	0.7	0.1	0.2	Ba _{0.7} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1400	1400 10		91
実 施 例 7	0.69	0.3	0.01	Ba _{0.69} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1300	1300 2		75
実 施 例 8	0.6	0.3	0.1	Ba _{0.6} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1000	1300 10		90
実 施 例 9	0.5	0.3	0.2	Ba _{0.5} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1200	1300 50		74
比 較 例	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1	—	69

相対輝度値が従来品である比較例に比べ、平均 1.4 向上し、発光輝度が
 高くなっているのがわかる。なお、上記アルミン酸塩蛍光体 Ba_(1-x-y)
 Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xにおける Ba、Sr、Eu の量 x、y は、上
 5 記の範囲内で顕著な効果が得られるが、Mg、Al の量に関しては、上
 記のモル量 (Mg が 1、Al が 10) の ±5 % 程度の組成範囲であれば、
 発光効率改善効果は変わらなかった。

実施例 1 ～ 9 では、試料作成にかかわる還元雰囲気焼成条件、および
 それに先立つ大気雰囲気焼成条件を種々変えているが、これによる相対
 10 輝度値への影響よりも、オゾン雰囲気による処理の有無が、相対輝度値
 への差異をもたらしたと考えられる。特に構成イオンのモル比が同一で、

酸素欠陥修復のためのオゾン雰囲気中処理工程の有無だけが異なる、実施例 5 と比較例では相対輝度値で 20 の差が見られるからである。さらに、オゾン雰囲気中処理の効果は、以下のことから推認される。

- 第 1 に、Eu は通常 2 価にも 3 価にもなりうる付活材としてよく用いられるが、青色蛍光体である BAM 系の例では、その原材料から $Ba_{(1-x)}MgAl_{10}O_{17}$ の母体結晶を生成させつつ、2 価の Eu を 2 価の Ba で置換させ安定な発光中心 Eu^{2+} を作る必要がある。これには、従来からの基本的焼成方法として、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ の高温で、4 時間以上、適当な還元雰囲気中で焼成すればよい。
- 第 2 に、上述の還元雰囲気中で生じた母体結晶の酸素欠陥修復については、蛍光体を連続的に $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ のオゾン雰囲気による処理を施したとき、酸素欠陥修復効果が確認された。

- また、Sr は蛍光体の組成に含まれていなくてもよいが、Sr が含まれていると Ba^{2+} の一部がよりイオン半径の小さな Sr^{2+} で置換され、結晶構造の格子定数を少し縮めて、青色蛍光体の発光色をより望ましい色に近づけることができる。

- 次に、図 3 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。前面板 10 は、透明で絶縁性の前面基板 11 上に、走査電極 12a と維持電極 12b よりなる表示電極 15 と、これらを覆うように誘電体層 13 とが形成され、さらにこの誘電体層 13 上に保護層 14 が形成されて構成される。

- ここで表示電極 15 は前面基板 11 上に一定のピッチを有し、所定の本数形成されている。また誘電体層 13 は表示電極 15 の形成後で、しかも、この表示電極 15 を確実に覆うことが必要とされるために、一般的には低融点ガラスを印刷・焼成方式で形成している。ガラスペースト

材料としては、例えば酸化鉛 (PbO)、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO) および酸化バリウム (BaO) 等を含む、いわゆる ($PbO-SiO_2-B_2O_3-ZnO-BaO$) 系ガラス組成を有する低融点ガラスペーストを用いることができる。このガラスペーストを用いて、例えばスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことで、所定の膜厚の誘電体層 13 を容易に得ることができる。なお、この膜厚は表示電極 15 の厚さや、目標とする静電容量値等に応じて設定すればよい。本発明の実施の形態では、誘電体層 13 の膜厚は約 $40\ \mu m$ である。さらに酸化鉛 (PbO)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) および酸化リン (PO_4) の少なくとも 1 つを主成分とするガラスペーストを用いることもできる。

また、保護層 14 は、プラズマ放電により誘電体層 13 がスパッタリングされないようにするために設けるもので、耐スパッタリング性に優れた材料であることが要求される。このために、酸化マグネシウム (MgO) が多く用いられている。

一方、同様に透明で絶縁性を有する背面基板 16 上に、画像データを書き込むためのデータ電極 17 が前面板 10 の表示電極 15 に対して直交する方向に形成される。このデータ電極 17 を覆うように背面基板 16 面上に絶縁体層 18 を形成した後、このデータ電極 17 と平行で、かつデータ電極 17 間のほぼ中央部に隔壁 19 を形成する。また隔壁 19 間で挟まれた領域に、蛍光体層 20 が形成されて、背面板 50 が構成される。なお、この蛍光体層 20 は R 光、G 光および B 光に発光する蛍光体が隣接して形成され、これらで画素を構成している。

なお、データ電極 17 は抵抗の低い銀やアルミニウムや銅等の単層構造膜、あるいはクロムと銅の 2 層構造、クロムと銅とクロムの 3 層構造

等の積層構造膜を、印刷・焼成方式やスパッタリング等の薄膜形成技術で形成する。また、絶縁体層 18 は誘電体層 13 と同一の材料と成膜方式で形成することもできる。さらに酸化鉛 (PbO)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) および酸化リン (PO_4) の少なくとも 1 つを主成分とするガラスペーストを用いてもよい。前述の製造方法で製造し、それぞれ R 光、G 光および B 光に発光する蛍光体を、例えばインクジェット法で隔壁 19 で囲まれた領域に塗布し、蛍光体層 20 を形成する。

前面板 10 と背面板 50 とを対向させると、隔壁 19、前面基板 11 上の保護層 14、および背面基板 16 上の蛍光体層 20 で囲まれた放電空間 30 が形成される。この放電空間 30 に Ne と Xe の混合ガスを約 66.5 kPa の圧力で充填し、走査電極 12a と維持電極 12b 間に数 10 kHz ～ 数 100 kHz の交流電圧を印加して放電させると、励起された Xe 原子が基底状態に戻る際に発生する紫外線により蛍光体層 20 を励起することができる。この励起により蛍光体層 20 は、塗布された材料に応じて R 光、G 光または B 光の発光をするので、データ電極 17 により発光させる画素および色の選択を行えば、所定の画素部で必要な色を発光させることができ、カラー画像を表示することが可能となる。

図 4 は、前述のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示す図である。表示電極 15 間に振幅 180 V、周波数 15 kHz のパルス電圧を印加し、本発明の実施の形態で製造された実施例 5 の蛍光体と従来の方法で製造された比較例の蛍光体とを調べた発光輝度の経時変化である。点灯初期の発光輝度を 100% とし、各点灯時間での発光輝度を点灯初期の発光輝度で除した値を輝度変化率とする。500 時間点灯時の輝度変化率は、従来の方法で製造された蛍光体は 72%

に低下するのに対して、本発明の実施の形態で製造された蛍光体は 8
4 % の発光輝度を維持しており、輝度変化率のみの点からでも 1 2 % の
改善が得られ、輝度劣化が抑制された。これは本発明の実施の形態の製
造方法で得られた蛍光体は、還元雰囲気で焼成された後に、オゾン雰
5 気による処理をされているため、蛍光体の結晶構造中に酸素欠陥が少な
く、非晶質構造を取る部分も少なくなる。その結果、紫外線照射やイオ
ン衝撃があっても結晶構造の劣化が少なく、輝度劣化も小さくなる。

なお、本発明の実施の形態では、B A M 系で付活材として Eu^{2+} を用
いた場合で説明したが、その他の Eu^{2+} を付活材とする CaMgSi_2O
10 $6 : \text{Eu}$ や、付活材として Mn^{2+} を用いた酸化物を母体結晶とする緑色蛍
光体 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O} \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ でも、オゾン雰囲気中
処理により発光輝度が高く、輝度劣化の抑制効果があった。

本発明によれば、発光中心である Eu 、 Mn を 2 価で付活する必要が
ある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させること
15 なく、酸素欠陥を修復することができる蛍光体の製造方法となる。また、
これにより発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さいプラズマディス
プレイ装置を提供することができる。

産業上の利用可能性

20 本発明によれば、発光中心である Eu 、 Mn を 2 価で付活する必要が
ある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させること
なく、酸素欠陥を修復することができ、プラズマディスプレイ装置を代
表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表
とする照明装置の性能改善に有用な発明である。

請 求 の 範 囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、前記放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、
5 前記蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で、かつオゾン雰囲気中で処理を行った蛍光体により構成したプラズマディスプレイ装置。
- 10 2. 前記組成式 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ において、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ である請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。
- 15 3. Eu と Mn とのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg の元素のうち少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、前記蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気中で焼成する還元雰囲気中処理工程と、
20 前記還元雰囲気中処理工程の後にオゾン雰囲気中で処理するオゾン雰囲気中処理工程とを少なくとも有することを特徴とする蛍光体の製造方法。
4. 前記蛍光体の組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ （ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ ）である請求項3に記載の蛍光体の製造方法。

要 約 書

蛍光体の粉体を秤量、混合、充填する工程の後に、少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する工程と、最後の還元雰囲気中処理工程の後に粉
5 砕・分散・水洗・乾燥させ、オゾン雰囲気で処理を行うオゾン雰囲気中
処理工程を有し、母体結晶の酸素欠陥を修復する。

FIG. 1

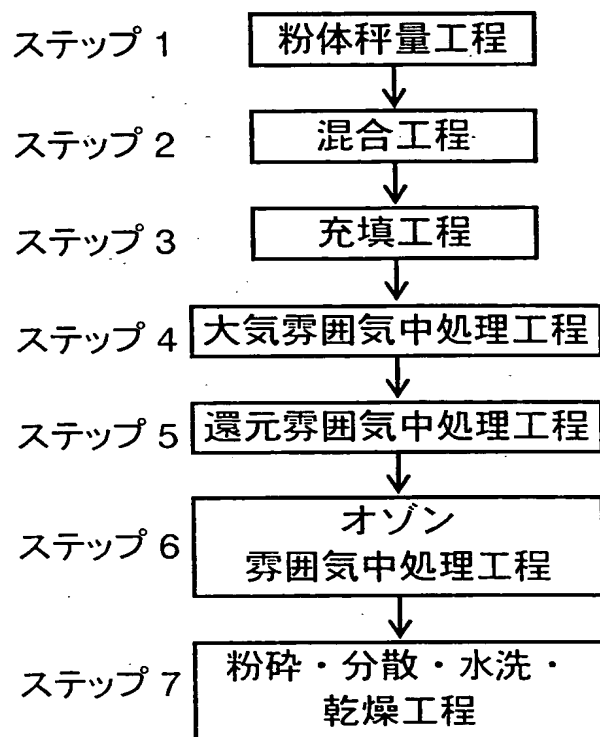


FIG. 2

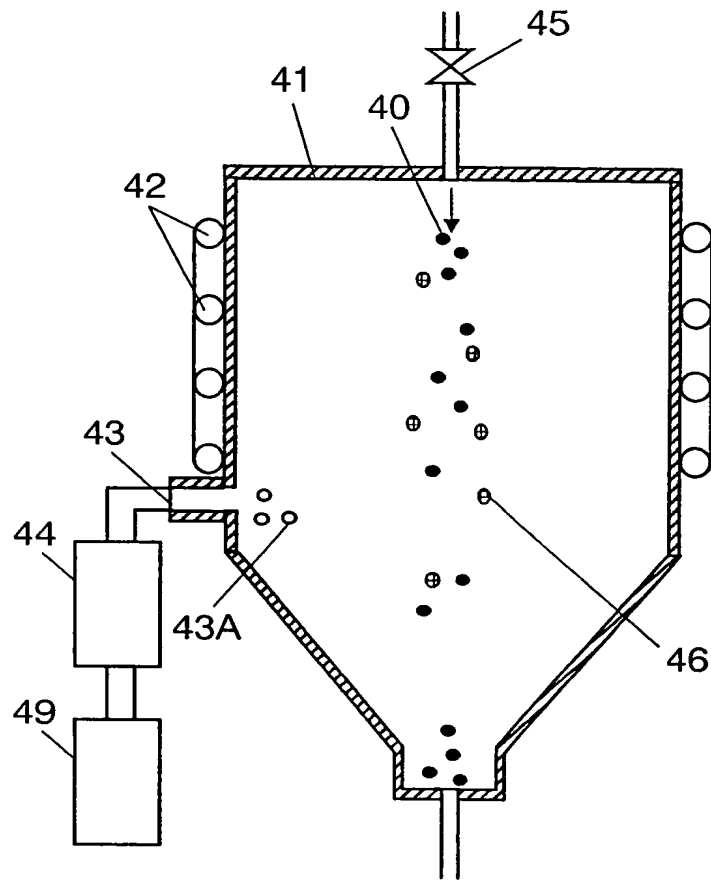


FIG. 3

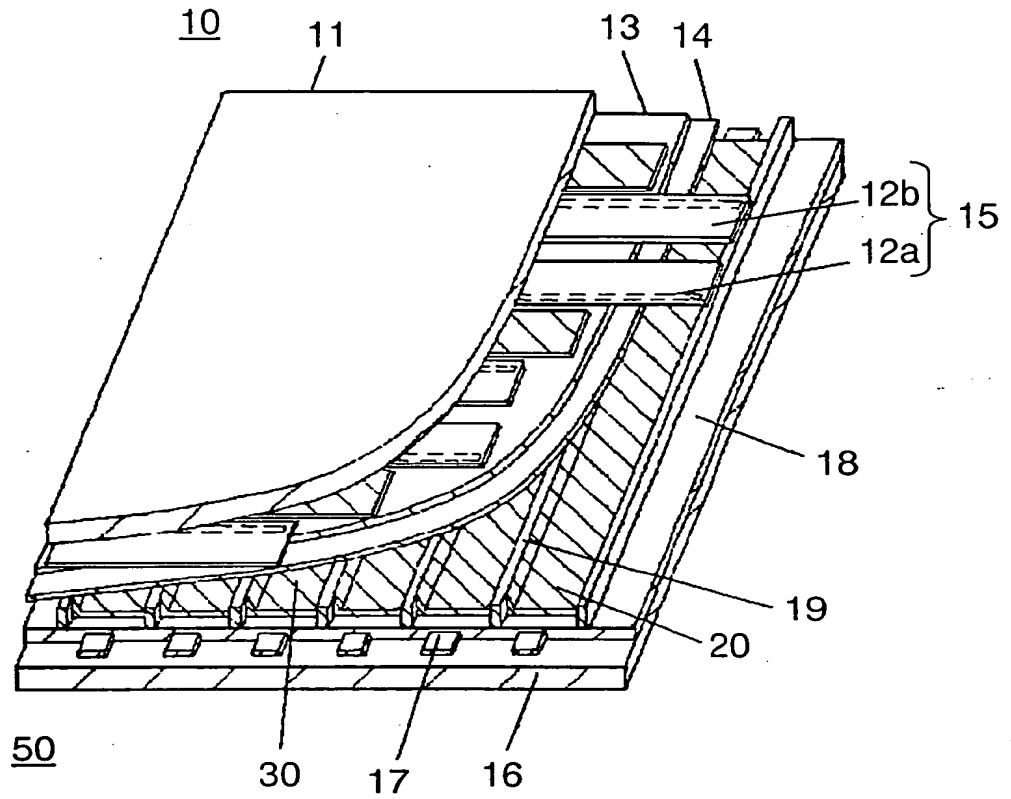
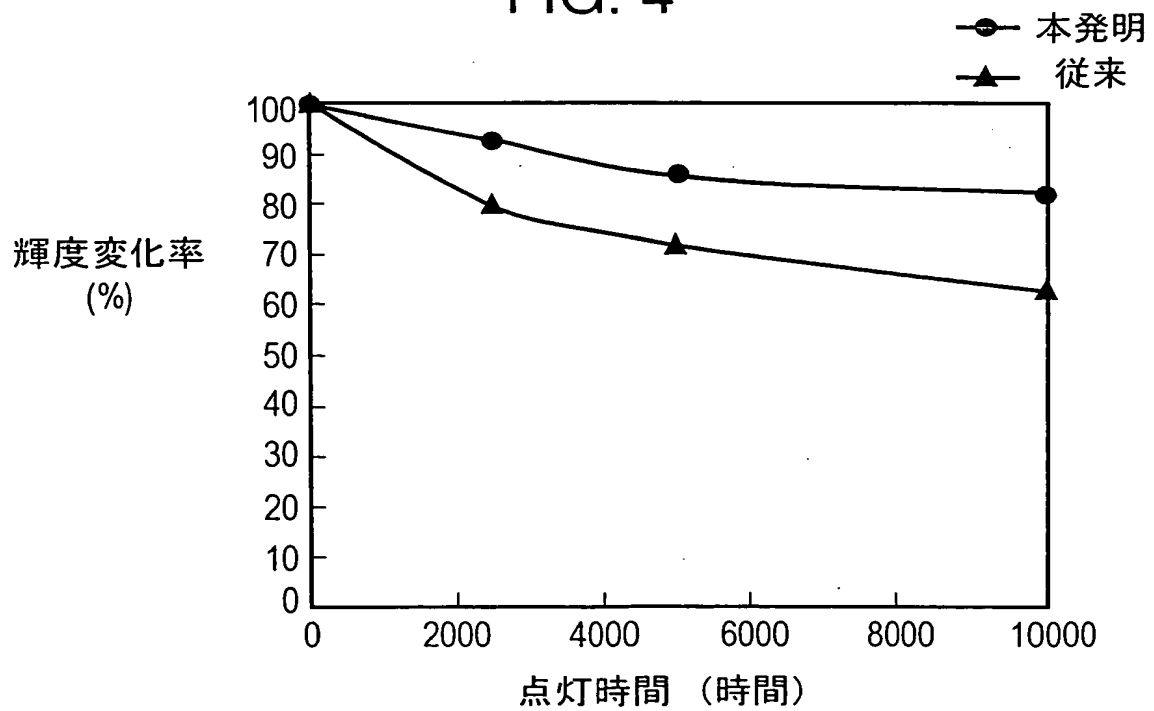


FIG. 4



図面の参照符号の一覧表

- 2 0 蛍光体層
- 4 0 酸素欠陥のある蛍光体
- 4 1 真空チャンバー
- 4 2 加熱ヒーター
- 4 3 オゾンガス導入口
- 4 3 A オゾンガス
- 4 4 オゾン発生装置
- 4 6 酸素欠陥の修復された蛍光体
- 4 9 酸素ポンプ